

1 AP20 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2006

MOUSSES POLYMERES A CELLULES OUVERTES DE TRES FAIBLE  
DIAMETRE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

5

## DESCRIPTION

## DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des mousses polymères à cellules ouvertes de très faible diamètre, ainsi qu'à leur procédé de fabrication.

Les mousses selon l'invention sont des mousses « polyHIPE » - c'est-à-dire des mousses obtenues par polymérisation d'une émulsion à phase interne hautement concentrée - et ont pour caractéristique de présenter, non seulement des cellules ouvertes de très faible diamètre, mais également une basse densité et un très haut degré de pureté.

Elles sont donc particulièrement utiles pour la réalisation d'expériences dans le domaine de la physique des plasmas, et notamment comme cibles pour l'étude des phénomènes de fusion par confinement inertiel, mais également en tant que matériaux destinés à absorber une énergie (isolation thermique, phonique, mécanique, ...) ou des liquides, matériaux de filtration et de séparation de substances, supports d'imprégnation et/ou de libération contrôlée de substances (support de catalyseurs, support de principes actifs médicamenteux, ...) ou encore en tant que matériaux de remplissage de structures dont on souhaite alléger le poids.

BEST AVAILABLE COPY

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les mousses « polyHIPE » (**P**olymerised **H**igh  
**I**nternal **P**hase **E**mulsion) sont des mousses polymères qui  
5 sont obtenues par polymérisation d'une émulsion  
composée, d'une part, d'une phase organique,  
dispersante, qui contient des monomères polymérisables  
et un agent tensio-actif en solution dans un solvant,  
et, d'autre part, d'une phase aqueuse, dispersée, qui  
10 représente au moins 74% du volume total de l'émulsion  
et qui renferme un initiateur de polymérisation desdits  
monomères.

Après élimination de l'eau présente dans le  
produit résultant de cette polymérisation, on obtient  
15 des mousses à cellules ouvertes qui correspondent à  
l'empreinte des bulles d'eau s'étant formées dans  
l'émulsion au cours de sa préparation et qui sont  
interconnectées par des ouvertures de plus petite  
taille qu'elles, communément désignées sous le terme de  
20 pores.

Ces mousses présentent un rapport volume  
vide/volume plein élevé et, donc, une basse densité,  
ainsi qu'une structure cellulaire isotropique,  
sphérique et régulière les rend très différentes des  
25 mousses polymères classiquement obtenues par soufflage  
ou extrusion qui se caractérisent par une structure  
cellulaire anisotropique, orientée et irrégulière.

Compte tenu de leurs caractéristiques, les  
mousses polyHIPE sont l'objet d'un intérêt croissant et  
30 leur utilisation a été proposée dans de nombreux  
domaines dont notamment la fabrication d'articles

absorbants jetables (US-A-5,331,015 [1]), d'articles isolants (US-A-5,770,634 [2]) et de membranes et de dispositifs de filtration (WO-A-97/37745 [3]).

Afin d'élargir encore leur potentiel  
5 d'applications, les Inventeurs se sont fixés pour but de fournir des mousses polyHIPE qui présentent des cellules d'un diamètre le plus faible possible tout en conservant une basse densité.

Ils se sont, de plus, fixés pour but de  
10 fournir des mousses polyHIPE qui aient, outre les propriétés précitées, celles de présenter un très haut degré de pureté et d'être réalisables par un procédé simple à mettre en oeuvre et économiquement compatible avec une fabrication à une échelle industrielle.

15

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints  
par la présente invention qui propose une mousse polyHIPE formée d'un polymère réticulé exclusivement  
20 hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité de 40 à 260 mg/cm<sup>3</sup> ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 microns.

Selon une première disposition avantageuse de  
25 l'invention, le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Ce copolymère peut notamment être obtenu à  
partir de monomères de styrène et de divinylbenzène commercialement disponibles, auquel cas le divinyl-  
30 benzène est constitué d'un mélange des trois formes

isomériques ortho, méta et para avec une prédominance de la forme méta.

Avantageusement, dans ce copolymère, le rapport massique du styrène au divinylbenzène est  
5 compris entre 5 et 1, et est, de préférence, égal à 4 ou sensiblement égal à 4.

Conformément à l'invention, la mousse présente, préférentiellement, des cellules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 5 microns.

10 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, la mousse présente un taux massique d'impuretés inférieur à 3%, voire à 2%, c'est-à-dire que les éléments présents dans cette mousse autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère,  
15 représentent moins de 3%, voire moins de 2%, en masse de la masse de ladite mousse.

Une mousse conforme à l'invention peut notamment être obtenue en introduisant, dans un procédé conventionnel de polymérisation en émulsion à phase  
20 interne hautement concentrée, une étape additionnelle qui consiste à soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme, avant de procéder à la polymérisation.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour  
25 objet un procédé de fabrication d'une mousse polyHIPE telle que précédemment définie, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques  
30 exclusivement hydrocarbonés et un agent tensio-actif, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et un

initiateur de polymérisation, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 74% du volume total des deux phases ;

5 b) soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme ;

c) polymériser lesdits monomères jusqu'à l'obtention d'une mousse solide ; et

10 d) laver la mousse ainsi obtenue et la sécher.

Selon une disposition avantageuse de ce procédé, les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène, dans un rapport massique compris entre  
15 5 et 1, qui représentent, de préférence, de 50 à 80% en poids du poids de la phase organique.

Selon une autre disposition avantageuse de ce procédé, l'agent tensio-actif présent dans la phase organique est du monooléate de diglycéryle, de balance  
20 hydrophile/lipophile de 5,5, les Inventeurs ayant, en effet, constaté que l'utilisation de cet agent tensio-actif permet de réduire encore le diamètre des bulles d'eau présentes dans l'émulsion et, partant, le diamètre des cellules des mousses obtenues.

25 Toutefois, d'autres agents tensio-actifs peuvent également être utilisés comme, par exemple, le monooléate de sorbitan ou le monostéarate de diglycéryle.

30 Dans tous les cas, l'agent tensio-actif représente, de préférence, de 13 à 20% en masse de la masse de cette phase organique.

L'électrolyte présent dans la phase aqueuse, dont le rôle est de stabiliser l'émulsion en modifiant les propriétés de l'agent tensio-actif, est avantageusement du sulfate d'aluminium et représente, 5 de préférence, de 0,05 à 2% en masse de la masse de cette phase aqueuse. Toutefois, cet électrolyte peut aussi être choisi parmi différents autres sels, par exemple d'aluminium, de cuivre ou de sodium.

L'initiateur de polymérisation est, lui, 10 avantageusement du persulfate de sodium et représente préférentiellement de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

Par ailleurs, on préfère utiliser, dans la phase aqueuse, de l'eau ultrapure, notamment une eau de 15 résistivité proche ou égale à 18,2 mégaohms (M $\Omega$ ), obtenue, par exemple, par nanofiltration, ultra-filtration, échange ionique ou par distillation, le niveau de pureté de l'eau utilisée ayant, en effet, une influence, sur la pureté de la mousse obtenue.

20 Conformément à l'invention, l'émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse est réalisée, par exemple dans un réacteur muni d'un arbre d'agitation, en ajoutant, progressivement et sous agitation modérée, la phase aqueuse à la phase 25 organique déjà présente dans le réacteur, puis en soumettant l'ensemble à une agitation plus vive, correspondant par exemple à une vitesse de rotation de l'arbre de 300 tours/min, jusqu'à obtention d'une émulsion stable. Une émulsion stable est généralement 30 obtenue en maintenant l'agitation pendant 60 à 90 minutes.

L'émulsion ainsi obtenue est ensuite soumise à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme. Ceci peut notamment être réalisé en injectant l'émulsion dans un récipient, 5 avantageusement un moule de forme et de dimensions correspondant à celles de la mousse que l'on souhaite fabriquer, au moyen d'une seringue reliée à un pulseur apte à délivrer une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette seringue est avantageusement 10 munie, à son extrémité inférieure, d'un robinet pour son remplissage par l'émulsion, puis d'une aiguille, par exemple métallique, pour l'injection de ladite émulsion. On utilise, de préférence, une aiguille présentant un diamètre interne de 150  $\mu\text{m}$  à 1 mm.

15 La polymérisation des monomères est alors réalisée, de préférence, à chaud, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 30 à 70°C, par exemple dans une étuve. Elle peut être conduite après avoir placé l'émulsion dans un récipient hermétiquement fermé afin 20 d'éviter une éventuelle contamination de cette émulsion au cours de la polymérisation. Le temps nécessaire pour que la polymérisation de l'émulsion conduise à une mousse solide est généralement de l'ordre de 12 à 48 heures.

25 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, le lavage de la mousse comprend une ou plusieurs opérations de trempage de cette mousse dans de l'eau, de préférence, ultrapure, suivies d'une ou plusieurs opérations de trempage dans un alcool, elles- 30 mêmes suivies d'une ou plusieurs opérations

d'extraction par un alcool, par exemple dans un extracteur Soxhlet.

L'alcool utilisé au cours de ces opérations est, de préférence, l'éthanol.

5 Conformément à l'invention, le séchage de la mousse est, de préférence, réalisé dans une étuve, à une température de l'ordre de 60°C, par exemple pendant une douzaine d'heures.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui est donnée bien entendu à titre illustratif et non-limitatif, et en référence aux dessins annexés.

## 15 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un premier exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un  
20 grossissement de X28, la partie B à un grossissement de X127 et la partie C à un grossissement de X1960.

La figure 2 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur  
25 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 3 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur  
30 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.



La figure 4 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un deuxième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X32,3, la partie B à un grossissement de X126 et la partie C à un grossissement de X1990.

La figure 5 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 6 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.

La figure 7 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un troisième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X30,9, la partie B à un grossissement de X129 et la partie C à un grossissement de X1940.

La figure 8 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en microns.

La figure 9 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur

la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en microns.

#### EXPOSÉ DETAILLE DE MODES DE REALISATION PARTICULIERS

5

##### Exemple 1 :

On réalise un lot d'échantillons d'un premier exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant le protocole opératoire ci-après.

10

Dans un premier temps, on prépare une phase organique comprenant 12,9 g de styrène (Société Aldrich), 3,2 g de divinylbenzène (Société Aldrich) et 4 g de monooléate de diglycéryle (DCMO-CV de la société NIKKOL).

15

On introduit cette phase organique dans la cuve d'un réacteur de chimie en verre à double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, en l'espèce de l'eau maintenue à 20°C par un bain thermostaté. Le réacteur est refermé par un couvercle étanche percé de 4 rodages dont un rodage central permet le passage d'un arbre d'agitation et deux rodages latéraux servent à connecter le réacteur respectivement à l'extrémité d'une ampoule de coulée isobare et à une pompe à vide.

20

25

On prépare parallèlement une phase aqueuse comprenant 0,2 g de sulfate d'aluminium (société Aldrich) et 0,6 g de persulfate de sodium (société Aldrich) dans 299,2 ml d'eau ultrapure, de résistivité égale à 18,2 MΩ.

30

Cette phase aqueuse est introduite dans la cuve du réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule de

coulée isobare et la vitesse de rotation de l'arbre d'agitation est portée à 300 tours/min en 30 secondes. Cette agitation est maintenue pendant 70 minutes, puis le réacteur est placé sous vide partiel (109 mbars) à l'aide de la pompe à vide. L'agitation est encore poursuivie pendant 5 minutes, puis stoppée et le vide est cassé après 4 minutes de repos.

L'émulsion ainsi formée dans le réacteur est chargée dans une seringue, d'une contenance de 300 ml, qui est obturée à son extrémité inférieure par un robinet et qui est reliée à un pulseur TECHCO, modèle TDS-983D, apte à délivrer une pression pouvant atteindre 7 bars. Ce chargement une fois effectué, le robinet de la seringue est remplacé par une aiguille métallique, de diamètre interne de 410  $\mu\text{m}$ , et l'émulsion est injectée dans une série de tubes en verre sous une pression de 4 bars.

Les tubes sont ensuite introduits dans des sacs plastiques contenant 1  $\text{cm}^3$  d'eau ultrapure. Les sacs sont fermés par soudure et placés dans une étuve à 60°C pendant 17 heures au terme desquelles les tubes sont retirés de l'étuve et laissés à refroidir jusqu'à ce que leur température soit égale à la température ambiante.

Les échantillons de mousse contenus dans les tubes en verre en sont extraits manuellement puis placés dans un bécher rempli d'eau ultrapure. Quatre jours plus tard, les échantillons sont placés dans un autre bécher rempli d'éthanol. Ils y séjournent pendant 2 jours, puis ils sont placés dans un extracteur Soxhlet dont on remplit le ballon d'éthanol. le

chauffe-ballon est porté à 92°C. L'évaporation, puis la condensation de l'éthanol assurent une circulation de ce solvant dans les échantillons de mousse pendant 24 heures. L'éthanol du ballon est renouvelé une fois et  
5 le processus d'extraction est relancé pour 24 heures.

Au terme de cette opération, les échantillons de mousse sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 12 heures.

Les échantillons de mousse ainsi réalisés se  
10 caractérisent par :

- \* une densité moyenne de  $48,6 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$ ,

- \* une structure très homogène, comme le montre la figure 1 qui représente trois photographies  
15 prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X28 (partie A), X127 (partie B) et X1960 (partie C), sur un échantillon de mousse,

- \* un diamètre moyen de cellules de  $2,64 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,46 \text{ } \mu\text{m}$ ,

- \* un diamètre moyen de pores de  $0,58 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,31 \text{ } \mu\text{m}$ , et

- \* un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,26%  
25 (pourcentages massiques : O = 1,12 ; Na = 0,0752 ; Al = 0,064).

La densité a été déterminée en soumettant 25 deux échantillons pris au hasard, d'une part, à une mesure dimensionnelle au moyen d'un pied à coulisse  
30 numérique (incertitude de mesure :  $\pm 10 \text{ } \mu\text{m}$ ), et,

d'autre part, à une pesée (incertitude de mesure :  $\pm 10 \mu\text{g}$ ).

Les diamètres moyens des cellules et des pores ont, eux, été déterminés sur respectivement 57  
5 cellules et 422 pores au moyen d'un logiciel d'analyse d'images à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage.

La figure 2 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en  
10 fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ , tandis que la figure 3 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ .

15 **Exemple 2 :**

On réalise un lot d'échantillons d'un deuxième exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit dans l'exemple 1, mais en  
20 utilisant une phase organique comprenant 42 g de styrène, 10,5 g de divinylbenzène et 7,9 g de monooléate de diglycéryle, et une phase aqueuse comprenant 0,2 g de sulfate d'aluminium et 0,5 g de persulfate de sodium dans 293 ml d'eau ultrapure.

25 On obtient ainsi des échantillons qui, soumis à des analyses analogues à celles décrites dans l'exemple 1, se caractérisent par

\* une densité moyenne de  $159,0 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$ ,

30 \* une structure très homogène, comme le montre la figure 4 qui représente trois photographies

prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X32,3 (partie A), X126 (partie B) et X1990 (partie C), sur un échantillon de mousse,

5                   \* un diamètre moyen de cellules de  $2,97 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$  (déterminé sur 57 cellules),

                  \* un diamètre moyen de pores de  $0,75 \mu\text{m} \pm 0,31 \mu\text{m}$  (déterminé sur 151 pores), et

                  \* un taux massique d'impuretés (éléments  
10 autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,16% (pourcentages massiques : O = 1,09 ; S = 0,029, Na = 0,0287 ; Al = 0,0189).

                  La figure 5 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en  
15 fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ , tandis que la figure 6 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D) exprimé en  $\mu\text{m}$ .

### 20   Exemple 3 :

                  On réalise un lot d'échantillons d'un troisième exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant un protocole opératoire identique à celui décrit dans l'exemple 1, mais en  
25 utilisant une phase organique comprenant 70 g de styrène, 17,5 g de divinylbenzène et 13,1 g de monooléate de diglycéryle, et une phase aqueuse comprenant 0,18 g de sulfate d'aluminium et 0,467 g de persulfate de sodium dans 254 ml d'eau ultrapure.

On obtient ainsi des échantillons qui, soumis à des analyses analogues à celles décrites dans l'exemple 1, se caractérisent par :

\* une densité moyenne de  $256,8 \text{ mg/cm}^3 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^3$ ,

\* une structure très homogène, comme le montre la figure 7 qui représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X30,9 (partie A), X129 (partie B) et X1940 (partie C), sur un échantillon de mousse,

\* un diamètre moyen de cellules de  $2,93 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,74 \text{ } \mu\text{m}$  (déterminé sur 41 cellules),

\* un diamètre moyen de pores de  $0,70 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,26 \text{ } \mu\text{m}$  (déterminé sur 106 pores), et

\* un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) égal à 1,29% (pourcentages massiques : O = 1,24 ; S = 0,037, Na = 0,0074 ; Al = 0,0077).

La figure 8 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ , tandis que la figure 9 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), exprimé en  $\mu\text{m}$ .

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] US-A-5,331,015
- 5 [2] US-A-5,770,634
- [3] WO-A-97/37745



**REVENDICATIONS**

1. Mousse polymère obtenue par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui  
5 est formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité de 40 mg/cm<sup>3</sup> à 260 mg/cm<sup>3</sup> ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 microns.
- 10 2. Mousse polymère selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.
- 15 3. Mousse polymère selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans laquelle le rapport massique du styrène au divinylbenzène est compris entre 5 et 1.
- 20 4. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui présente un diamètre moyen de cellules compris entre 1 et 5 microns.
- 25 5. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère représentent moins de 3% en masse de la masse de la mousse.

6. Procédé de fabrication d'une mousse polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend les étapes suivantes :
- 5 a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques exclusivement hydrocarbonés et un agent tensio-actif, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et un initiateur de polymérisation, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 74% du volume total des  
10 deux phases ;
  - b) soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme ;
  - c) polymériser lesdits monomères jusqu'à  
15 l'obtention d'une mousse solide ;
  - d) laver la mousse obtenue à l'étape c) et la sécher.
7. Procédé selon la revendication 6, dans  
20 lequel les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène.
8. Procédé selon la revendication 7, dans  
25 lequel le rapport massique des monomères du styrène aux monomères du divinylbenzène est compris entre 5 et 1.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les monomères  
30 styréniques représentent de 50 à 80% en masse de la masse de la phase organique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel l'agent tensio-actif est du monooléate de diglycérile.

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'agent tensio-actif représente de 13 à 20% en masse de la masse de la phase organique.

10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel l'électrolyte est du sulfate d'aluminium.

15

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel l'électrolyte représente de 0,05 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

20

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel l'initiateur de polymérisation est du persulfate de sodium.

25

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, dans lequel l'initiateur de polymérisation représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

30

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel l'eau présente dans

la phase aqueuse est de l'eau présentant une résistivité d'environ 18,2 mégaohms.

17. Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications 6 à 16, dans lequel l'étape b) est réalisée en injectant l'émulsion dans un récipient au moyen d'une seringue reliée à un pulseur apte à délivrer une pression supérieure à la pression atmosphérique.

10

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le récipient est un moule ayant la forme et les dimensions de la mousse devant être fabriquée.

15

19. Procédé selon la revendication 17 ou la revendication 18, dans lequel la seringue est munie d'une aiguille présentant un diamètre interne de 150  $\mu\text{m}$  à 1 mm.

20

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, dans lequel la polymérisation des monomères est réalisée à une température de l'ordre de 30 à 70°C.

25

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, dans lequel le lavage de la mousse comprend une ou plusieurs opérations de trempage de cette mousse dans de l'eau, suivies d'une ou plusieurs opérations de trempage dans un alcool, elles-mêmes  
30 suivies d'une ou plusieurs opérations d'extraction par un alcool.

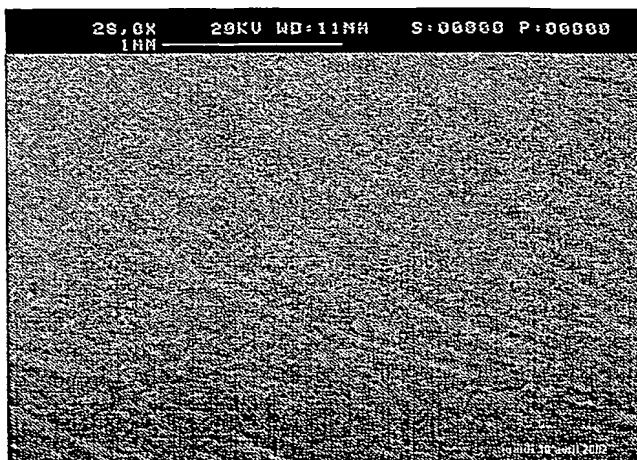
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 21, dans lequel la mousse est séchée dans une étuve à une température d'environ 60°C.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

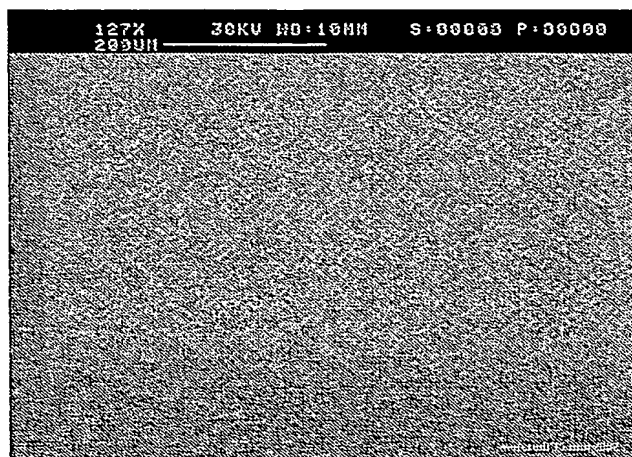
1 / 6

FIG. 1

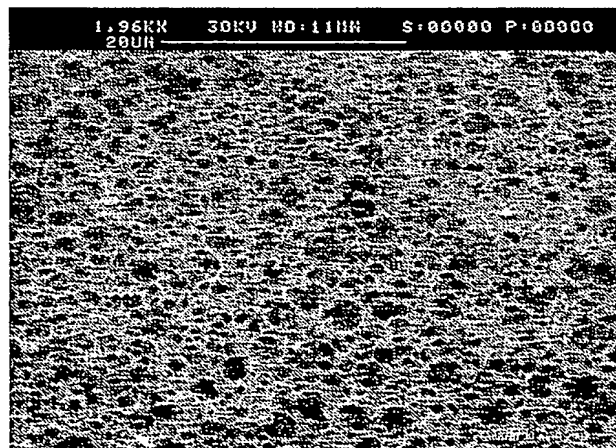
A



B



C



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2 / 6

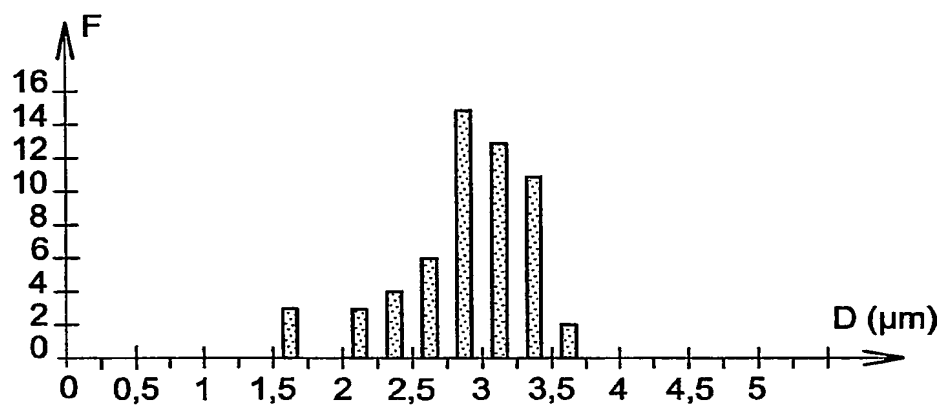


FIG. 2

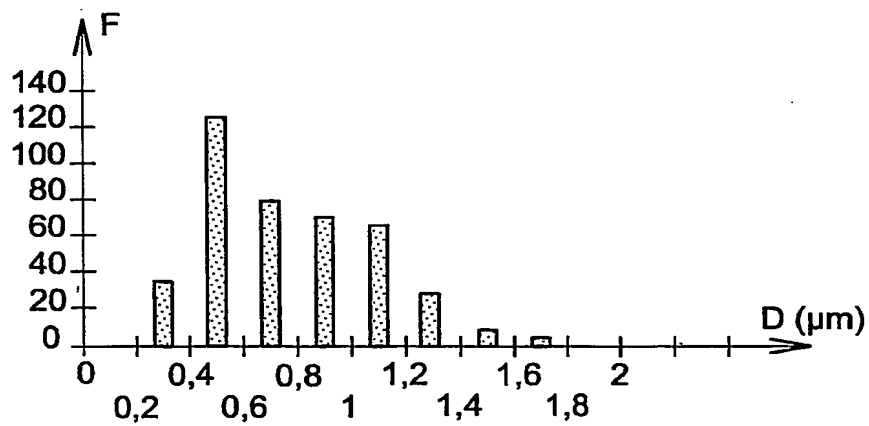


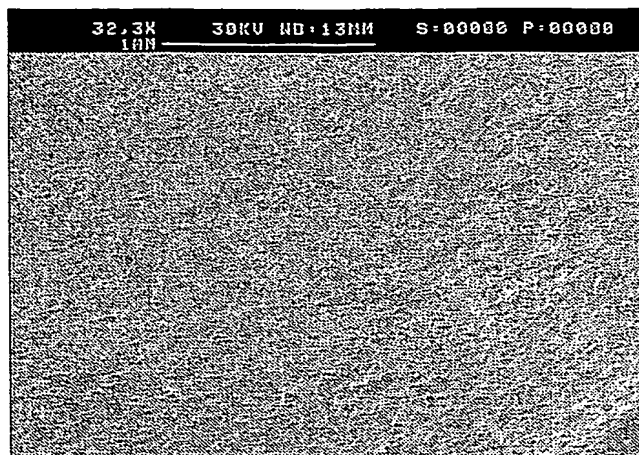
FIG. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

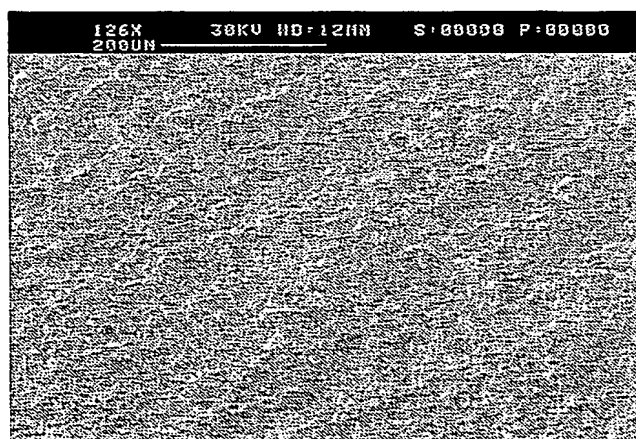
3 / 6

FIG. 4

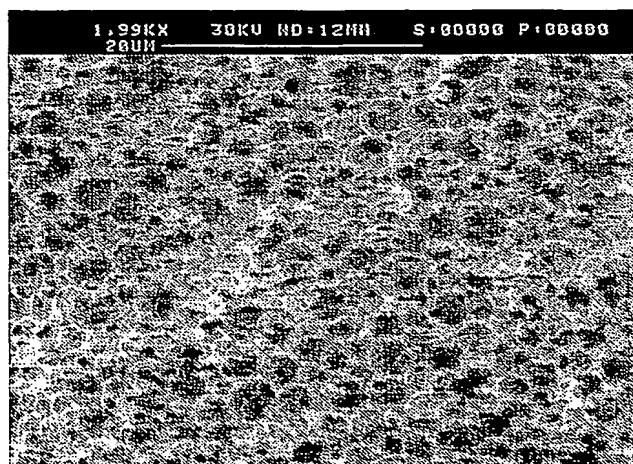
A



B



C



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4 / 6

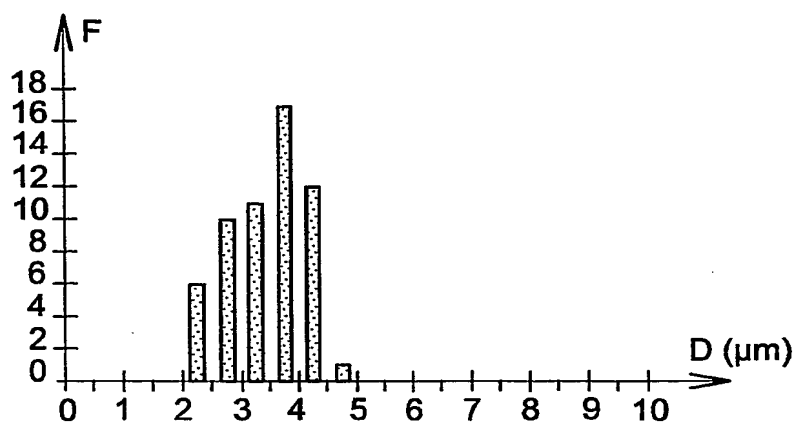


FIG. 5

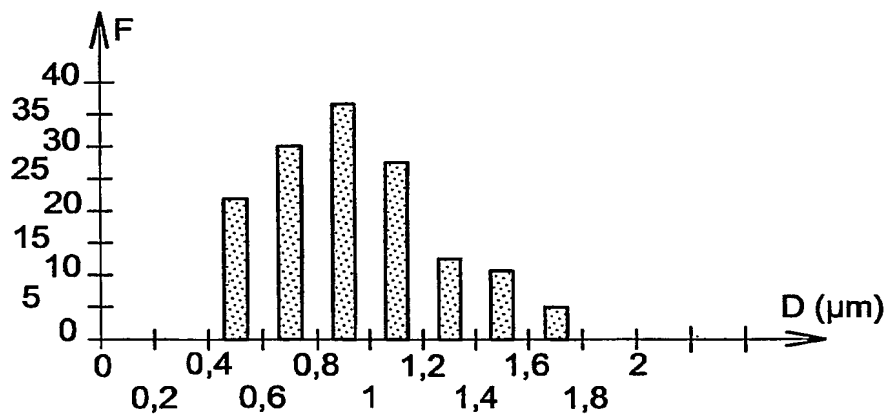


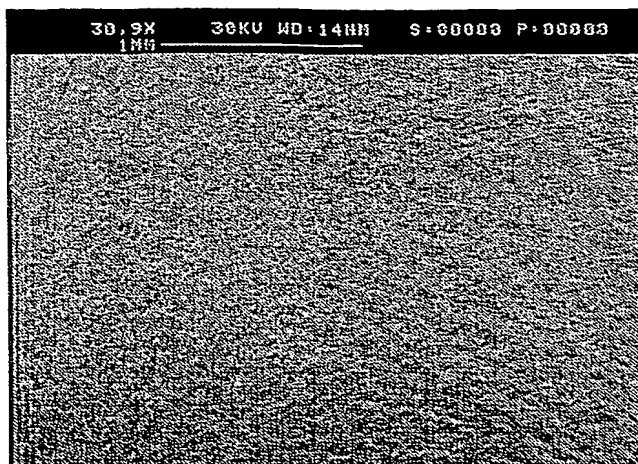
FIG. 6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

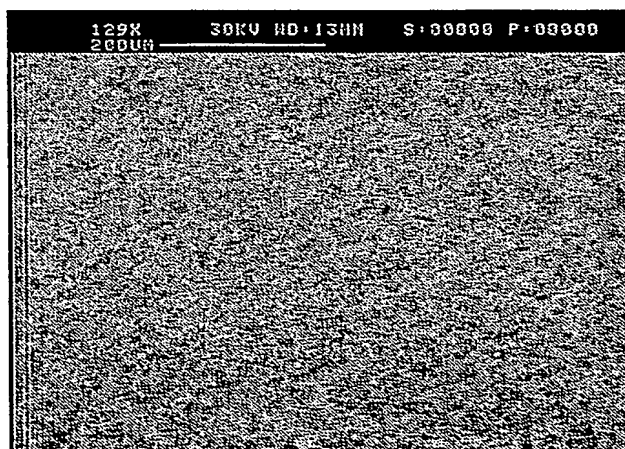
5 / 6

FIG. 7

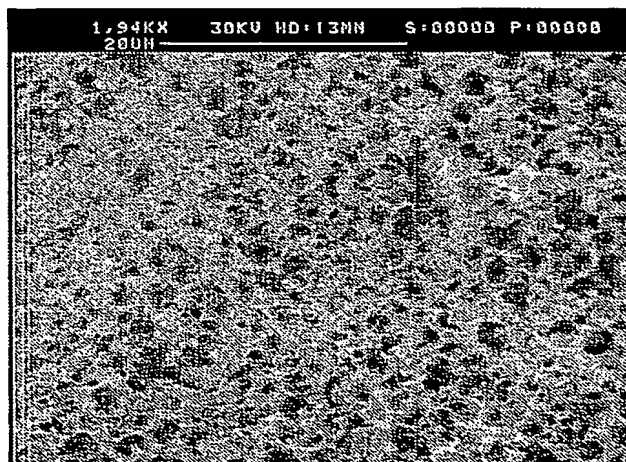
A



B



C



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



6 / 6

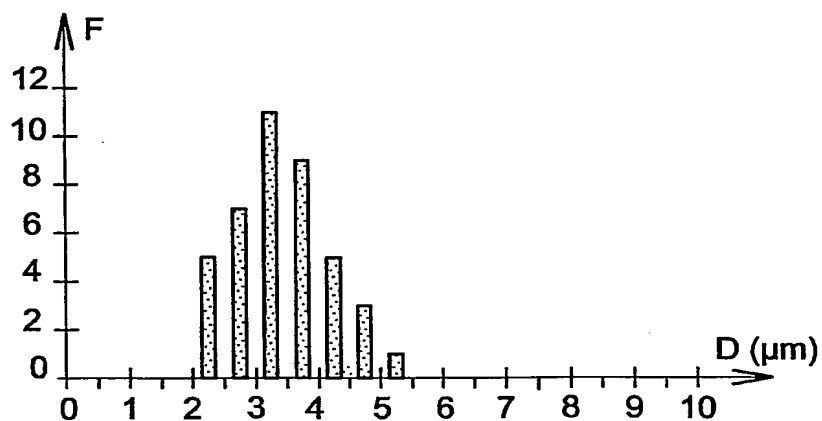


FIG. 8

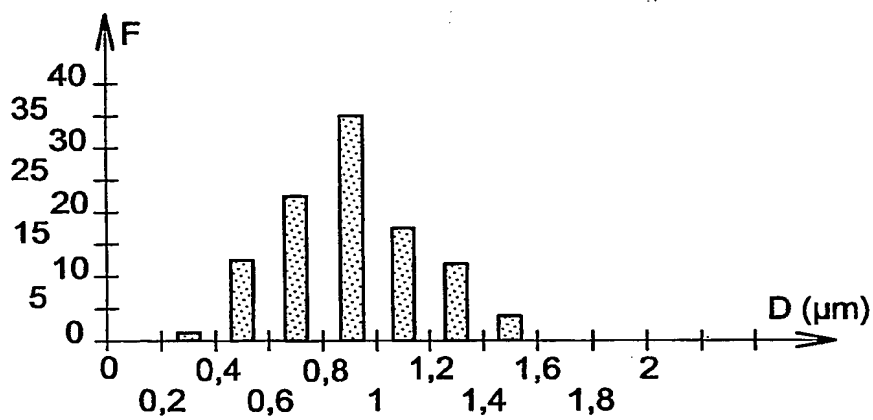


FIG. 9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR2004/050712

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F2/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 149 720 A (T. DESMARAIS) 22 September 1992 (1992-09-22) claim 1	1-22
A	US 3 996 180 A (J. KANE) 7 December 1976 (1976-12-07) claim 1	1-22
A	WO 01/27165 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 19 April 2001 (2001-04-19) claim 1	1-22
A	WO 00/50502 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 31 August 2000 (2000-08-31) claim 1	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2005

Date of mailing of the international search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rodriguez, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050712

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5149720	A	22-09-1992	AT 154617 T	15-07-1997
			AU 671806 B2	12-09-1996
			AU 2471492 A	16-03-1993
			BR 9206374 A	30-05-1995
			CA 2114523 A1	04-03-1993
			CN 1070916 A ,C	14-04-1993
			CZ 9400280 A3	15-12-1994
			DE 69220493 D1	24-07-1997
			DE 69220493 T2	23-10-1997
			DK 598834 T3	07-07-1997
			EG 20176 A	31-08-1997
			EP 0598834 A1	01-06-1994
			ES 2103034 T3	16-08-1997
			FI 940651 A	11-02-1994
			GR 3024622 T3	31-12-1997
			HK 1006574 A1	05-03-1999
			HU 68613 A2	28-07-1995
			JP 6510076 T	10-11-1994
			JP 3236294 B2	10-12-2001
			KR 231616 B1	15-11-1999
			MA 22616 A1	01-04-1993
			MX 9204672 A1	01-03-1993
			NO 940452 A	12-04-1994
			NZ 243905 A	26-09-1995
			PL 170238 B1	29-11-1996
			PT 100770 A ,B	29-10-1993
			SK 15594 A3	05-10-1994
			US 5250576 A	05-10-1993
			WO 9304093 A1	04-03-1993
			US 5652194 A	29-07-1997
			US 5198472 A	30-03-1993
			US 5387207 A	07-02-1995
			TR 26081 A	15-12-1994
US 3996180	A	07-12-1976	NONE	
WO 0127165	A	19-04-2001	AU 7853500 A	23-04-2001
			CA 2386654 A1	19-04-2001
			EP 1222213 A1	17-07-2002
			JP 2003511522 T	25-03-2003
			WO 0127165 A1	19-04-2001
			US 6369121 B1	09-04-2002
WO 0050502	A	31-08-2000	US 6204298 B1	20-03-2001
			AU 3003300 A	14-09-2000
			CA 2363640 A1	31-08-2000
			EP 1163289 A1	19-12-2001
			JP 2002537462 A	05-11-2002
			WO 0050502 A1	31-08-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050712

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F2/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 149 720 A (T. DESMARAIS) 22 septembre 1992 (1992-09-22) revendication 1	1-22
A	US 3 996 180 A (J. KANE) 7 décembre 1976 (1976-12-07) revendication 1	1-22
A	WO 01/27165 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 19 avril 2001 (2001-04-19) revendication 1	1-22
A	WO 00/50502 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 31 août 2000 (2000-08-31) revendication 1	1-22



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rodriguez, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050712

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5149720	A	22-09-1992	AT 154617 T	15-07-1997
			AU 671806 B2	12-09-1996
			AU 2471492 A	16-03-1993
			BR 9206374 A	30-05-1995
			CA 2114523 A1	04-03-1993
			CN 1070916 A ,C	14-04-1993
			CZ 9400280 A3	15-12-1994
			DE 69220493 D1	24-07-1997
			DE 69220493 T2	23-10-1997
			DK 598834 T3	07-07-1997
			EG 20176 A	31-08-1997
			EP 0598834 A1	01-06-1994
			ES 2103034 T3	16-08-1997
			FI 940651 A	11-02-1994
			GR 3024622 T3	31-12-1997
			HK 1006574 A1	05-03-1999
			HU 68613 A2	28-07-1995
			JP 6510076 T	10-11-1994
			JP 3236294 B2	10-12-2001
			KR 231616 B1	15-11-1999
			MA 22616 A1	01-04-1993
			MX 9204672 A1	01-03-1993
			NO 940452 A	12-04-1994
			NZ 243905 A	26-09-1995
			PL 170238 B1	29-11-1996
			PT 100770 A ,B	29-10-1993
			SK 15594 A3	05-10-1994
			US 5250576 A	05-10-1993
			WO 9304093 A1	04-03-1993
			US 5652194 A	29-07-1997
			US 5198472 A	30-03-1993
			US 5387207 A	07-02-1995
			TR 26081 A	15-12-1994
US 3996180	A	07-12-1976	AUCUN	
WO 0127165	A	19-04-2001	AU 7853500 A	23-04-2001
			CA 2386654 A1	19-04-2001
			EP 1222213 A1	17-07-2002
			JP 2003511522 T	25-03-2003
			WO 0127165 A1	19-04-2001
			US 6369121 B1	09-04-2002
WO 0050502	A	31-08-2000	US 6204298 B1	20-03-2001
			AU 3003300 A	14-09-2000
			CA 2363640 A1	31-08-2000
			EP 1163289 A1	19-12-2001
			JP 2002537462 A	05-11-2002
			WO 0050502 A1	31-08-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**